

N° D'ORDRE :
335
SÉRIE A : N° 311

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Sciences Physiques

PAR

M. GILDE

1^{re} THÈSE. — LE DOSAGE DES TRACES DE BROME EN PRÉSENCE
DE CHLORE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le - **3 JUIN 1935** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN	<i>Président.</i>
GUICHARD	{ <i>Examineurs.</i>
JOB	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

N^o D'ORDRE :
335
SÉRIE A : N^o 311

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
Sciences Physiques

PAR

M. GILDE

1^{re} THÈSE. — LE DOSAGE DES TRACES DE BROME EN PRÉSENCE
DE CHLORE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Mai 1935** devant la Commission d'examen.

MM. URBAIN	<i>Président.</i>
GUICHARD	} <i>Examineurs.</i>
JOB	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	† Physique. P. C. B.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique. P. C. B.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
E. VESSIOT.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON....	† Astronomie.
Charles FABRY....	† Enseignement de physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique. P. C. B.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	† Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	BOHN.....	Zoologie. P. C. B.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie. P. C. B.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique. P. C. B.
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	† Radioactivité.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie. P. C. B.
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	† Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR URBAIN

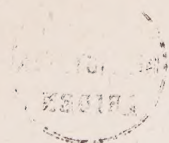
Membre de l'Institut

*Hommage respectueux
et reconnaissant.*

A MES MAITRES

MONSIEUR LE PROFESSEUR HAHN

MONSIEUR LE PROFESSEUR WEISSENBERG



AVANT-PROPOS

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie Générale à la Sorbonne. Je veux exprimer ma profonde reconnaissance à M. le professeur Urbain pour sa très généreuse hospitalité et pour les ressources de son laboratoire mises à ma disposition.

Je remercie M. le Professeur Job de sa bienveillance et des conseils qu'il m'a donnés au cours de mon travail.

Ces recherches ont été entreprises sous la direction de M. le Professeur Hahn, qui n'a cessé de s'intéresser à mon travail et m'a constamment fait profiter de son expérience personnelle. Je le prie d'agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier tout spécialement M. le Professeur Weissenberg de l'intérêt, qu'il a toujours porté à mes travaux et de l'appui matériel qu'il m'a si largement prodigué.

Pour l'aide amicale qu'il m'a constamment apportée M. Mathieu voudra bien trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LE DOSAGE DE TRACES DE BROME EN PRÉSENCE DE CHLORE

Par M. GILDE

Le dosage de traces d'ions brome (quelques γ ⁽¹⁾) en présence de quelques milligrammes d'ions chlore a pris depuis les publications de H. Zondek et A. Bier ⁽²⁾ un intérêt, dépassant de beaucoup celui, que pouvait attacher le chimiste à cette question. Ces deux médecins ont trouvé chez les sujets atteints de psychose maniaque dépressive une diminution de 40 à 60 o/o du brome sanguin; les auteurs supposent que la teneur normale du sang humain en brome atteint 1 mg. 2 par litre ⁽³⁾. D'autre part, ils ont constaté que pendant le sommeil le brome de l'hypophyse disparaît et qu'on le retrouve dans le mésencéphale. Zondek laisse entendre que la diminution du brome sanguin est en relation avec l'origine de la psychose maniaque dépressive; de plus il est amené à croire que le brome joue un rôle essentiel dans le mécanisme du sommeil.

Pour le dosage du brome Zondek et Bier ont utilisé une méthode indiquée par Roman et Pincussen ⁽⁴⁾. Ces auteurs ont cherché à libérer le brome des solutions par oxydation avec un mélange d'acide nitrique et d'eau oxygénée. Ils ont

⁽¹⁾ $1\gamma = 0 \text{ mg. } 001 = 10^{-6} \text{ g.}$

⁽²⁾ *Klin. Wochenschrift*, **11** (1932), 633; **12** (1933), 55, 391, 1411.

⁽³⁾ La teneur normale du chlore sanguin se monte à 3 g. 3 par litre.

⁽⁴⁾ *Biochem. Z.*, **207** (1929), 418.

ensuite extrait le brome libre par le chloroforme. Mais ce dernier, en même temps que le brome, dissout une certaine quantité des oxydants; Roman et Pincussen ont cherché à en débarrasser la solution chloroformique par agitation avec une solution froide de chlorure de sodium. Le brome était ensuite dosé iodométriquement.

Hahn, Fleischhacker et Scheiderer⁽¹⁾ ont établi, que ce procédé repose sur des considérations d'ordre chimique tout à fait insoutenables et donne des résultats faux. Les expériences de Pincussen comportent au moins deux causes d'erreurs graves: 1° dans la solution chloroformique le brome réagit sur les oxydants en formant HBr et de l'oxygène (venant de l'eau oxygénée). 2° La solution de NaCl, destinée à se débarrasser des oxydants accompagnant le brome, enlève une partie du brome libéré. Un seul lavage suffit à enlever à peu près 10 o/o du brome.

En réplique aux observations des trois derniers auteurs Pincussen admet « qu'actuellement sa méthode ne donne pas de résultats satisfaisants », mais il espère pouvoir trouver la cause de l'insuccès et les moyens d'écarter les erreurs.

Ce n'est pas que le problème du dosage de brome en présence de chlore n'ait jamais attiré l'attention des chimistes. De nombreux procédés permettent de résoudre ce problème avec tout le soin désirable. Mais si on envisage le point de vue médico-biologique, et si on cherche à vérifier l'hypothèse d'une corrélation entre des troubles nerveux et la teneur en brome dans le sang, la chimie analytique doit fournir un procédé qui soit applicable dans des cas extrêmement défavorables (le rapport $\frac{\text{Br}'}{\text{Cl}'}$ est $\leq \frac{1}{1\,000}$ et on ne dispose que de quantités très limitées de solutions à examiner (quelques centimètres cubes, ce qui correspond à quelques γ de brome)).

⁽¹⁾ *Klin. Wochenschr.*, 12 (1933), 390, 392.

Nous allons rappeler les principes des méthodes, permettant le dosage de brome en présence de chlore et nous nous appliquerons surtout à l'analyse des équilibres thermodynamiques, qui servent de base aux méthodes décrites.

I. — DOSAGES PAR PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE

a) *Dosage par pesée.*

On sait que le chlorure de palladium bivalent est un réactif spécifique des ions I'. L'iode est précipité quantitativement sous forme de Pd-I², libre de bromure et de chlorure, même si on est en présence de grands excès d'ions Cl' ou d'ions Br'. Il n'existe pas de réactif analogue pour séparer le Br' du Cl'. Les solubilités du bromure et du chlorure ne diffèrent pas d'une manière assez sensible. En particulier la différence de solubilité du bromure et du chlorure d'argent ne suffit en aucun cas pour séparer quantitativement les halogénures. Pour la même raison on ne peut pas non plus concentrer le brome par des précipitations fractionnées. On peut aisément interpréter ces faits à l'aide d'un calcul approximatif.

Les produits de solubilités (P. S.) des halogénures d'argent sont :

$$P.S._{AgCl} = 1,2 \cdot 10^{-10} = 1200 \cdot 10^{-13}$$

$$P.S._{AgBr} = 4 \cdot 10^{-13}$$

$$\frac{P.S._{AgCl}}{P.S._{AgBr}} = 300$$

Dans une solution saturée à la fois en AgCl et AgBr la loi d'action de masses permet d'écrire les équations suivantes :

$$[Cl^-][Ag^+] = P.S._{AgCl}$$

$$[Br^-][Ag^+] = P.S._{AgBr}$$

$$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = \frac{P.S._{AgCl}}{P.S._{AgBr}} = 300 \quad (1)$$

Ceci signifie que, si on a affaire à une solution qui contient, par exemple, cent fois plus de chlore que de brome,

on précipite AgBr pur jusqu'à ce que la proportion des ions $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ soit devenue 300 ; on a alors précipité $\frac{2}{3}$ du brome contenu dans la solution. A partir de ce moment le rapport des concentrations doit être strictement conservé, ce qui a pour conséquence l'entraînement par chaque molécule AgBr précipitée de 300 molécules AgCl. Pratiquement cette précipitation des mélanges des deux halogénures se produit beaucoup plus tôt que ne l'indique le raisonnement ci-dessus à cause de la formation de cristaux mixtes.

Si le rapport $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ est supérieur à 300 on précipite donc sûrement AgBr et AgCl l'un avec l'autre. Le cas qui nous intéresse est celui où $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ est de l'ordre de 1000. Dans de telles solutions AgCl pur serait bien précipité en premier lieu, mais seulement jusqu'à ce que dans la solution $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-} = 300$ ⁽¹⁾ ; dès lors AgCl et AgBr précipiteraient ensemble dans la proportion 300 : 1. Il est donc totalement impossible de séparer les deux halogènes par précipitation.

b) *Dosage volumétrique par précipitation.*

Les difficultés, signalées au cours de la discussion qui précède, se retrouvent identiques si on cherche à suivre la précipitation d'une solution d'halogénures par le nitrate d'argent à l'aide d'une méthode potentiométrique. Dans son livre fondamental : *Die elektrometrische (potentiometrische) Massanalyse* ⁽²⁾, E. Mueller a cherché à voir quelles erreurs on pourrait commettre en faisant l'analyse potentiométrique de mélanges, faits à partir de solutions d'halogénures purs. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

⁽¹⁾ Il y a lieu également de croire que AgCl dans cette première phase de la précipitation est souillé de bromure par suite de la formation de cristaux mixtes.

⁽²⁾ 5^e édition, Dresden, 1932.

$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ au départ	Erreur sur le dosage de brome sans addition de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (en o/o)	Erreur sur le dosage de brome avec addition de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (en o/o)
1	+ 8	+ 1,2
2	+ 10	+ 2,8
5	+ 17,5	+ 2,5
40	+ 36,0	+ 16,0

(Par l'addition de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ on entrave la formation des cristaux mixtes).

c) *Dosage indirect.*

En principe il est possible de doser deux éléments sans les séparer, à l'aide de l'analyse indirecte. On précipite le mélange des sels d'argent ClAg et BrAg et on détermine le poids total du précipité. Puis on transforme le bromure en chauffant le mélange dans un courant de chlore. La diminution du poids permet de calculer la quantité de bromure contenue dans le précipité initial. On peut aussi résoudre le problème en effectuant en premier lieu un dosage volumétrique des ions halogènes ; dans une seconde opération on détermine le poids du mélange de chlorure et de bromure d'argent précipités. En examinant la précision, obtenu par l'emploi d'un tel procédé, on trouve que l'erreur absolue, faite sur l'estimation de la quantité de brome, est indépendante du rapport moléculaire des composants. Si donc les halogènes sont mélangés dans des proportions 1/1, l'erreur relative sera faible et la méthode sera bonne. Mais si le brome est seulement dans le rapport 1/1 000, l'erreur relative peut atteindre plus que 100 o/c ; la méthode est inutilisable (¹).

(¹) F. L. HAHN. *Leitf. d. quantit. Analyse*, Dresden, 1927, p. 147 et suite ; E. KAHANE. *Remarques sur l'analyse indirecte* (Actualités scientifiques et industrielles), Paris, 1934 chez Hermann et Cie, édit.

II. — MÉTHODES UTILISANT UNE LIBÉRATION DU BROME A L'ÉTAT MOLÉCULAIRE

a) *Oxydation suivie de distillation.*

On sait que dans les solutions acides des halogénures on peut libérer l'iode très facilement ; le brome est encore aisément mis en liberté ; quant au chlore, il nécessite un oxydant énergétique. Ces propriétés ont été employées depuis longtemps pour la séparation quantitative des halogènes. Gooch (1) en 1892 a décrit la méthode suivante : Dans les solutions d'halogénures, faiblement acidulées à l'aide d'acide sulfurique, on libère l'iode par le nitrite de potassium ; on l'entraîne par la vapeur d'eau, on le recueille dans une solution de soude, à laquelle on a ajouté de l'eau oxygénée ; il se forme alors l'iodure de sodium qui peut être dosé. Le liquide, qui reste après entraînement de l'iode est alcalinisé par une lessive de soude pour éliminer l'acide sulfurique. On acidule ensuite par de l'acide acétique ; on ajoute du permanganate de potassium et on recommence un entraînement par la vapeur d'eau. Le brome, libéré après l'oxydation par le permanganate et resté en solution, est alors entraîné. On peut le recueillir et doser comme on a fait précédemment pour l'iode : le chlore reste seul dans le résidu.

En général on a déterminé exactement les concentrations des acides et des oxydants employés aux différentes phases de la séparation, ainsi que les conditions de l'entraînement. Mais les auteurs, qui se sont occupés de mettre au point ces méthodes de séparation, ont toujours eu affaire à des mélanges, dans lesquels la quantité de l'un des halogènes était au moins de l'ordre du centigramme. D'autre part dans ces mélanges examinés jamais la proportion d'un des halogènes par rapport à un autre ne dépassait sensiblement 10 pour 1. Dans l'emploi de cette méthode les différents auteurs ont

(1) *Ztschr. f. anorg. Chemie*, 1, 144 et 245.

apporté quelques variantes ; celles-ci se réduisent à changer les acides ou les oxydants. Les discussions n'ont toujours porté que sur ces variantes. On a toujours cru arriver à une séparation complète du brome et du chlore parce qu'on avait retrouvé dans le distillat par dosage iodométrique une quantité d'halogène exactement égale à la quantité du brome mis en réaction. Mais il est facile de se rendre compte qu'on commet une erreur. On peut le prouver en imaginant l'expérience simple suivante :

Soit une certaine quantité de chlorure. On ajoute une quantité de brome à l'état libre, en quantité égale à celle qu'on peut supposer dans les mélanges à analyser. Si on fait l'entraînement à la vapeur d'eau, comme il est indiqué plus haut, et si on dose iodométriquement l'halogène entraîné, on arrivera certainement à retrouver dans le distillat une quantité d'halogène égale à celle du brome ajouté. Il faut alors remarquer, que par l'action du brome sur la solution de chlorure une certaine quantité de chlore est libérée. Par la vapeur d'eau celle-ci passera avec le brome libre, tandis qu'une quantité équivalente de brome restera dans le résidu sous forme de bromure. En somme le dosage iodométrique du produit distillé ne donne que la quantité totale d'halogène séparé sans pouvoir distinguer le chlore du brome.

Cherchons à nous rendre compte avec quelque précision de la quantité de chlore qui est libérée par l'addition de brome dans la solution de chlorure. Ceci peut se faire aisément en analysant les conditions d'équilibre des solutions en question à l'aide des potentiels oxydo-réducteurs $\frac{\text{Cl}'}{\text{Cl}^2}$ et $\frac{\text{Br}'}{\text{Br}^2}$.

Si dans une solution, qui contient du chlore ionisé on ajoute du brome libre, la loi d'action de masses exige que du brome libre se réduise à l'état ionisé et que du chlore soit libéré. Cette réaction se schématise par l'équation suivante :



Soit :

$\bar{c}$ la concentration de Cl'

c la concentration de Cl^2

$\bar{b}$ la concentration de Br'

b la concentration de Br^2

et soit ϵ_c le potentiel d'une électrode à chlore par rapport au potentiel de l'électrode d'hydrogène, ϵ_b celui d'une électrode à brome.

On a :

$$\epsilon_c = \epsilon_c^0 + 29 \log \frac{c}{\bar{c}^2} \text{ millivolts} \quad (3a)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_b^0 + 29 \log \frac{b}{\bar{b}^2} \text{ millivolts} \quad (3b)$$

avec :

$$\epsilon_c^0 = 1.360 \text{ millivolts}$$

$$\epsilon_b^0 = 1.080 \text{ millivolts.}$$

Dans notre solution à l'état d'équilibre on a égalité des potentiels ϵ_c et ϵ_b , d'où :

$$\epsilon = \epsilon_c^0 + 29 \log \frac{c}{\bar{c}^2} = \epsilon_b^0 + 29 \log \frac{b}{\bar{b}^2}. \quad (4)$$

Les équations (3a et b) permettent de calculer, soit le potentiel oxydo-réducteur d'une solution, si les rapports de concentrations $\frac{\text{Cl}^2}{\text{Cl}'^2}$ et $\frac{\text{Br}^2}{\text{Br}'^2}$ sont connus, soit les rapports des concentrations à l'aide des potentiels que l'on mesure.

Nous allons maintenant chercher à suivre l'évolution de la solution, soumise à l'entraînement par la vapeur d'eau. Les transformations sont assez rapides pour qu'à chaque instant il y ait dans cette solution équilibre entre les ions Cl' et Br' et les molécules Cl^2 et Br^2 . Pour poursuivre notre discussion il nous est nécessaire de préciser, à quelles quantités de brome et de chlore nous avons affaire dans nos solutions.

On se souvient que c'est pour résoudre un problème biologique que nous nous sommes intéressé aux dosages décrits. On ne dispose que de quantités très limitées de solution à

analyser. Après les opérations préliminaires, dont on a parlé plus haut (en vue de l'élimination de l'iode, après addition de soude et d'acide acétique, etc. (voir p. 6-7)), on a affaire environ à 10 cm^3 de solution. Celle-ci ne contient que $80-160 \gamma$ de brome, soit de 1 à $2 \cdot 10^{-6}$ at.-g. Cette quantité correspond à 1 à 2 cm^3 d'une solution $\frac{N}{1000}$ de thiosulfate ; c'est donc une quantité, qu'on peut facilement doser avec précision. Dans les conditions les moins favorables (c'est-à-dire si on n'a que 80γ de brome dans 10 cm^3), la concentration en brome total dans la solution est de 10^{-4} at.-g. par litre.

Pour que le cas particulier de dosage que nous avons envisagé dans le paragraphe précédent corresponde au problème biologique, nous allons préciser les concentrations de la solution, qui est l'objet de notre examen.

Nous supposons 10 cm^3 d'une solution de chlorure contenant en tout $\frac{10^{-1}}{100}$ at.-g. de chlore (soit une concentration de 10^{-4} at.-g. par litre). On ajoute à cette solution $\frac{10^{-4}}{100}$ at.-g. de brome (c'est-à-dire que la solution a une concentration en brome égale à 10^{-4} at.-g. par litre). Soumettons notre solution à l'entraînement par la vapeur d'eau. Considérons le moment où 99 o/o du brome total aura été entraîné. La quantité B de brome, restant dans la solution, est passée à 10^{-6} at.-g. par litre.

Le problème que nous nous sommes posés est, de savoir la proportion de brome et de chlore qui sont à l'état ionisé ; c'est dire qu'il faut connaître séparément :

$$\begin{array}{cc} b & \bar{b} \\ c & \bar{c} \end{array}$$

Nous avons des relations entre ces grandeurs. En premier lieu :

$$B = 2b + \bar{b} = 10^{-6} \quad (\alpha)$$

l'équation (2) nous impose :

$$c = 0,5 \bar{b} \quad (\beta)$$

Enfin, nous avons l'équation (4) qui exprime que nous avons équilibre dans notre solution :

$$\epsilon_c^0 + 29 \log \frac{c}{c^2} = \epsilon_b^0 + 29 \log \frac{b}{b^2}.$$

Nous avons ainsi trois relations. De plus, nous pouvons considérer que la valeur de $\bar{c}$ ne change pas et reste égale à 10^{-1} . En effet, si du chlore est passé par l'entraînement avec le brome, c'est en quantité négligeable par rapport à la quantité totale; de même est négligeable vis-à-vis de $\bar{c}$ la quantité c de chlore, qui passe à l'état moléculaire (cette quantité est de l'ordre de la quantité de brome restant dans la solution). Ayant ainsi fixé la valeur de $\bar{c}$ on peut résoudre le système formé par les équations (α), (β) et (4).

L'équation (4) peut s'écrire, en tenant compte de (β),

$$280 = 29 \log \frac{2b \bar{c}^2}{\bar{b}^3}.$$

En éliminant b entre cette équation et (α) et en donnant sa valeur à $\bar{c}$ on a finalement $\bar{b}$, qui est donné par une équation du troisième degré.

$$10^{\frac{280}{29}} \cdot \bar{b}^3 + 10^{-2} \bar{b} - 10^{-8} = 0,$$

qui est de la forme classique :

$$x^3 + px + q = 0.$$

Calculer les racines d'une pareille équation est un travail très pénible; aussi, nous avons cherché la solution en utilisant une méthode par approximations successives. Cette méthode a l'avantage d'être très générale.

On sait l'ordre de grandeur du potentiel ϵ de la solution :

$$1360 > \epsilon > 1,080.$$

Si on suppose une certaine répartition du brome entre un

état ionisé et un état moléculaire, c'est-à-dire si on se fixe b et $\bar{b}$, on peut calculer la valeur de ε_b correspondante à cette répartition. D'autre part, $\bar{b}$ étant choisi, la quantité de chlore moléculaire, soit c , se trouve fixée. La valeur de $\bar{c}$ étant fixée, on peut calculer à l'aide de la répartition du chlore une valeur pour ε_c . Si on a deviné les valeurs correctes de b et $\bar{b}$, les valeurs de ε_c et ε_b doivent être égales. Si cela n'est pas, la différence entre les deux valeurs ε_c et ε_b nous indique, dans quel sens est l'erreur, faite dans notre estimation de b et $\bar{b}$. On peut ainsi corriger l'estimation première et ainsi de suite jusqu'à approcher de plus en plus le résultat. Le calcul est mené de la façon suivante :

Supposons la répartition suivante pour le brome :

$$\begin{aligned} 2b &= 6.10^{-7} \\ \bar{b} &= 4.10^{-7} \end{aligned}$$

ce qu'on peut encore écrire :

$$\begin{aligned} b &= 10^{-6,5} \\ \bar{b} &= 10^{-6,4} \end{aligned}$$

L'équation (β) donne :

$$c = 10^{-6,7},$$

d'où ce que nous avons appelé ε_c

$$\varepsilon_c = 1360 + 29 \log \frac{c}{\bar{c}^2},$$

$$\varepsilon_c = 1360 - 29.4,7,$$

$$\varepsilon_c = 1225 \text{ millivolts.}$$

Cette valeur, admise comme étant également ε_b , donne de nouvelles valeurs pour b et $\bar{b}$.

$$1225 = 1080 + 29 \log \frac{b}{\bar{b}^2},$$

$$\log \frac{b}{\bar{b}^2} = 5,$$

$$\frac{b}{\bar{b}^2} = 10^5,$$

En tenant compte de la relation $(\alpha) \bar{b}$ est donné par une équation du deuxième degré.

$$\bar{b}^2 + 10^{-5,3} \bar{b} - 10^{-11,3} = 0,$$

$$\bar{b} = 0,80 \cdot 10^{-6},$$

et :

$$b = 0,1 \cdot 10^{-6}.$$

La nouvelle valeur de c est :

$$c = 10^{-6,4}.$$

Le potentiel ε_c est alors :

$$\varepsilon_c = 1360 - 29.4,4$$

$$\varepsilon_c = 1232 \text{ millivolts.}$$

Si on continue ainsi, on constate que les valeurs de ε_c sont toujours au voisinage de 1230 millivolts. ε_b calculé avec les valeurs b et $\bar{b}$ admises, est aussi au voisinage de cette valeur. On peut donc admettre, que la répartition, définie par les nombres :

$$\bar{b} = 0,8 \cdot 10^{-6}; \quad b = 0,1 \cdot 10^{-6}; \quad c = 0,4 \cdot 10^{-6}$$

représente à très peu de choses près l'état de la solution à l'équilibre après que 99 o/o du brome initial a été entraîné.

Il ressort de cet examen, que la solution contient alors quatre fois plus de chlore libre que de brome libre. Lorsque le potentiel de la solution est arrivé à la valeur de 1230 millivolts on devrait avoir une quantité très grande de chlore libre, c'est-à-dire de chlore à un état tel, qu'il est entraîné par la vapeur d'eau. Il faut alors conclure que déjà bien avant le stade que nous avons envisagé (soit lorsque l'on suppose que 99 o/o du brome total est déjà parti), du chlore a été entraîné en quantités importantes par rapport à celles du brome. L'analyse, que nous venons de faire de l'opération d'entraînement par la vapeur d'eau, nous avertit des difficultés rencontrées. Mais le plus grand avantage de nos calculs est qu'ils mettent en évidence l'influence très grande que peut avoir le potentiel ε de la solution.

C'est en somme en connaissant ce potentiel que nous pouvons calculer les valeurs b , $\bar{b}$, c , $\bar{c}$, caractérisant l'état de la solution. Si on connaissait à chaque instant ε de la solution, on pourrait savoir à chaque instant la proportion des halogènes à l'état moléculaire; donc on pourrait se rendre compte de ce qui à chaque instant est entraînable par la vapeur d'eau. En effet le système d'équations (α), (β) et (4) est alors formé de quatre équations et on peut le résoudre.

Guidés par ces remarques nous allons examiner ce qui se passe, si on impose à la solution un potentiel fixe. Choisissons le potentiel de 196 millivolts et supposons, que ce potentiel soit imposé à la solution pendant toute la durée de l'entraînement à la vapeur d'eau. Nous allons suivre le changement de la concentration du brome libre et des ions-brome dans le résidu pendant l'opération. Du fait que le potentiel est imposé et qu'on peut considérer que la teneur en ions Cl' reste constante, comme nous l'avons indiqué plus haut, la concentration c du chlore moléculaire restera toujours la même. Sa valeur absolue peut être calculée à l'aide de la formule (3a).

$$196 = 1360 + 29 \log \frac{c}{c^2},$$

$$\log \frac{c}{c^2} = \frac{-1360 + 196}{29} = \frac{-164}{29} = -5,65,$$

$$\frac{c}{c^2} = 10^{-5,65},$$

comme :

$$\bar{c} = 10^{-4},$$

on a :

$$c = 10^{-7,65}.$$

Supposons qu'avant l'entraînement la concentration totale de brome (B initial ou B_i) soit, comme dans l'expérience précédente :

$$B_i = 2b_i + \bar{b}_i = 10^{-4}.$$

Les concentrations initiales des ions brome ($\bar{b}_i$) et du brome moléculaire (b_i) peuvent être calculées ainsi qu'il a été indiqué précédemment. Nous ne voulons pas expliciter le calcul ; donnons seulement le résultat :

$$\frac{b_i}{\bar{b}_i^2} = 10^4,$$

$$\bar{b}_i = 10^{-4,3} = 5 \cdot 10^{-5},$$

par conséquent :

$$2b_i = 10^{-4,3} = 5 \cdot 10^{-5},$$

$$b_i = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

Dès que commence l'entraînement, la quantité de brome total dans la solution, B, décroît ; le rapport $\frac{B}{B_i}$ exprime la fraction de brome restant dans le résidu. Cherchons à préciser la relation entre les molécules et les ions dans ce résidu à chaque instant de l'opération de l'entraînement. Si on connaît cette relation, on pourra préciser le point où la concentration en brome libre dans le résidu est devenue assez petite pour qu'il n'existe plus un entraînement préférentiel du brome.

Imaginons un système de coordonnées pour représenter $-\log b$ ou $-\log \bar{b}$ en fonction de $-\log \frac{B}{B_i}$. On peut aisément tracer ces courbes par points. Pour cela on part de l'état initial, précisé ci-dessus ; on calcule les coordonnées des points correspondants à l'instant où $\bar{b}$ a diminué jusqu'à devenir le quart de sa valeur initiale $\bar{b}_i$, et ainsi de suite on calcule les coordonnées de chaque point en faisant la valeur de $\bar{b}$ égale au quart de sa valeur précédente ; autrement dit : on se donne $\bar{b}$, on calcule $b, \frac{B}{B_i}$, et on reporte les valeurs trouvées à l'aide du système d'axes que nous avons défini.

Tableau correspondant aux courbes.

$-\log \bar{b}$	4,3	4,6	4,9	5,2	5,5	5,8	6,1
$-\log b$	4,6	5,2	5,8	6,4	7,0	7,6	8,2
$-\log \frac{B}{B_i}$	0	0,425	0,805	1,150	1,480	1,78	2,094

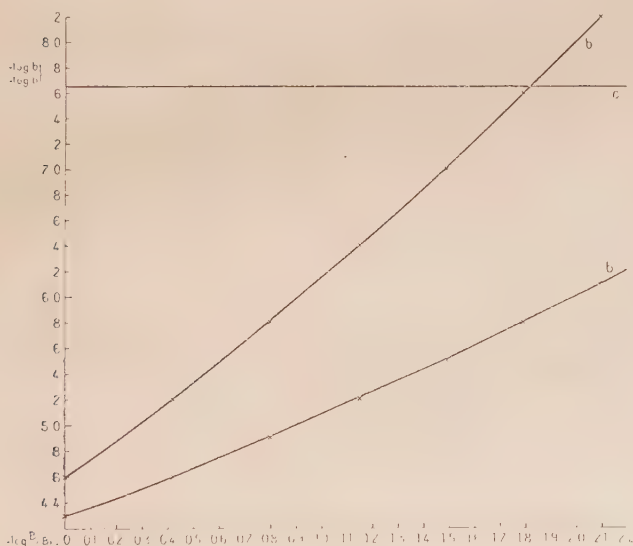


Fig. 1.

Il est commode, à l'aide des courbes de la figure 1 d'extraire les valeurs de b et du rapport $\frac{\bar{b}}{2b}$, correspondantes à des valeurs particulières de $\frac{B}{B_i}$. Ce sont en effet ces variables, qui finalement nous intéressent.

$\frac{B}{B_i} \dots \dots$	0,1	0,05	0,02	0,01
			$c = Cl^2 = 0,22 \cdot 10^{-7}$	
$b. \dots \dots$	8,0	2,5	0,50	$0,15 \cdot 10^{-7}$
$\frac{\bar{b}}{2b} \dots \dots$	6	10	18	32

Il ressort immédiatement de ce tableau.

1° Que déjà au commencement de l'entraînement la concentration des ions brome dépasse notablement celle du brome moléculaire. Elle devient dix fois plus grande au point où 5 o/o du brome total reste encore dans le résidu. Ce fait est dû au potentiel relativement faible de 1 196 mvols, que nous avons imposé à la solution.

2° Que la concentration des molécules brome est devenue égale à celle des molécules chlore juste avant le moment où 99 o/o du brome total sont distillés (Valeur exacte 98,75 o/o).

Ces remarques expriment que le choix pour ϵ d'une petite valeur favorise l'abaissement de la proportion du chlore libre par rapport au brome libre. Par contre, une très forte proportion du brome passe à l'état ionisé, c'est-à-dire à un état non entraînable, ce qui constitue une circonstance défavorable.

Si on impose à la solution un potentiel ϵ plus élevé, en répétant les calculs précédents, on peut voir aisément, qu'au cours de l'entraînement le rapport $\frac{\bar{b}}{2b}$ croît moins vite, c'est-à-dire que l'élévation du potentiel empêche une ionisation du brome. Mais $\frac{b}{c}$ décroît beaucoup, ce qui revient à dire que le passage du chlore à l'état moléculaire, donc entraînable, est favorisé par une élévation du potentiel.

Les examens que nous avons fait jusqu'ici de cas imaginés, peuvent se faire identiquement dans des cas d'analyse pratique. On peut se rendre compte que la séparation est impossible dans les conditions où jusqu'à présent on a employé le procédé de l'entraînement.

En effet, en se servant du permanganate ou du bichromate, on a des potentiels oxydo-réducteurs mal définis et d'une valeur toujours trop grande (toujours supérieure à 1 300 mvols). Si on calcule avec le potentiel minimum les concentrations initiales, on trouve :

$$c_i = 10^{-4.1} \quad b_i = 10^{-4.3} \quad \bar{b}_i = 10^{-5.95}$$

(on admet qu'on a toujours initialement :

$$\bar{c}_i = 10^{-1} \quad B_i = 10^{-4}).$$

Cela signifie que, même au début de l'entraînement, la solution contient plus de chlore libre que de brome libre. Aucune séparation n'est possible.

Nous pouvons conclure de cette discussion que :

Etant donné le rapport des ions brome aux ions chlore, contenus dans la solution, $\left[\frac{\text{Br}'}{\text{Cl}'} = \frac{1}{1\,000} \right]$, il n'existe aucun potentiel, avec lequel on puisse effectuer une séparation totale du chlore et du brome après l'oxydation de HBr. Toutes les séparations, tentées jusqu'à présent sur des solutions contenant le chlore et le brome dans les proportions qui nous intéressent, n'ont pas été des séparations réelles. On a dosé des mélanges de brome et de chlore. On a dit plus haut, que les auteurs, en faisant des analyses sur des mélanges, faits au laboratoire pour essayer la méthode, ont retrouvé dans le distillat une quantité d'halogènes qu'ils croyaient être du brome seul; le soin de ces auteurs a été d'établir soigneusement le temps, au bout duquel il faut, dans les conditions de l'opération, arrêter la distillation, pour qu'on retrouve dans le distillat toute la quantité d'halogène égale à celle du brome ajouté.

Après avoir montré la quasi-impossibilité de la méthode de séparation par oxydation et simple entraînement, on peut cependant envisager une séparation en deux stades. Par une première distillation on entraîne la quantité totale du brome à examiner. D'après ce qui précède on trouvera dans le distillat en plus du brome total une certaine quantité de chlore. La quantité de chlore libre en présence de brome sera alors relativement petite. Sur ce nouveau mélange on peut effectuer une deuxième distillation, qui permettra une séparation totale du brome. Une double distillation de quantités tellement petites exige un fonctionnement très précis des appareils et une grande habileté de l'opérateur. C'est pourquoi nous croyons qu'il faut chercher un procédé plus simple.

Au lieu de distiller le brome après sa libération par un oxydant, on peut chercher à l'extraire en agitant la solution avec un solvant non miscible à l'eau. Des raisonnements identiques aux précédents permettent, de suivre les opérations d'extraction. On arrivera à une séparation à quelques o/o près, si l'on utilise un oxydant, ayant un faible potentiel. Il est évident que l'oxydant ne doit pas être soluble dans le solvant du brome. C'est une méthode de séparation, analogue à celle-ci, qu'ont cherché à utiliser Roman et Pincussen et à laquelle nous avons fait allusion quand au début de ce travail nous avons exposé le problème.

b) *Procédés colorimétriques.*

Ce qui a été dit dans le chapitre précédent, démontre qu'on peut se servir de la différence dans la stabilité des halogénures vis-à-vis des oxydants pour séparer approximativement le brome du chlore, même dans les conditions très défavorables, qui intéressent le biologiste. Le point délicat du problème nous est apparu à propos du dosage du brome libre. Ce dosage se ramène finalement à faire réagir le brome sur l'iodure de potassium; c'est un réactif, qui a le

défaut de n'être pas essentiellement spécifique du brome. Cherchons à voir, si on ne peut pas trouver un réactif, réagissant sur le brome libre autrement ou tout au moins plus rapidement que sur le chlore libre.

On sait que la fluorescéine se laisse transformer très rapidement par le brome en tétrabromofluorescéine. Ce corps est nettement rouge. Par contre la fluorescéine réagit beaucoup plus lentement avec le chlore; le produit chloré est d'un vert-jaune. Cette réaction est utilisée dans un procédé colorimétrique, décrit dernièrement par F. L. Hahn ⁽¹⁾. Déjà auparavant Baubigny ⁽²⁾, Labat ⁽³⁾ et Lorenz, Bergheimer et Grau ⁽⁴⁾ avaient utilisé la fluorescéine pour déceler qualitativement le brome. Dans un récipient clos on libérait le brome en ajoutant à la solution des oxydants énergiques (du permanganate additionné d'acide sulfurique), et faisait aller le brome dans une solution de fluorescéine. Le perfectionnement, apporté par F. Hahn, permet de se servir de la fluorescéine pour des dosages quantitatifs. Cet auteur emploie un oxydant tel qu'on peut ajouter immédiatement la fluorescéine à la solution; celle-ci est d'un pH bien déterminé. Nous allons décrire la méthode de Hahn :

A la solution à examiner on ajoute une certaine quantité de fluorescéine, quelques gouttes d'une solution tampon (acétate de soude d'un pH de 5,6-5,5) et enfin, comme oxydant, une goutte d'une solution de p.toluol-chlorsulfon-aminat de soude, dont la concentration peut-être comprise entre $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{10}$. Après avoir laissé la réaction se poursuivre pendant une minute ou une minute et demie, on peut l'arrêter en ajoutant une goutte d'une solution, faite avec 10 g. de soude et 1 g. d'hyposulfite de sodium, dissous dans 200 cm³

⁽¹⁾ *Compt. rend.*, **197** (1933), 245.

⁽²⁾ *Comp. rend.*, **125** (1897), 654.

⁽³⁾ *Bull. soc. chim.* [4], **9** (1911), 393-396.

⁽⁴⁾ *Z. f. anorg. Chemie*, **136** (1924), 90.

d'eau. La réaction terminée, la couleur de la fluorescéine a changé du vert au rose. A l'aide de ce changement de couleur on peut distinguer aisément 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1,3 et 2 γ de brome. Il suffit de comparer la solution à examiner à des solutions, dont la teneur en brome est connue. La précision de la méthode dépend évidemment de la sensibilité de l'œil aux différences de couleurs. Dans les cas les plus favorables, si on a des quantités de brome supérieures à 2 γ , la précision par simple comparaison des couleurs atteint de 5 à 10 0/0, c'est-à-dire est à peu près la même qu'avec le procédé de la distillation, décrit précédemment. La méthode colorimétrique a cependant l'avantage, d'être rapide et très facile.

Il y a lieu de remarquer, que G. Denigès ⁽¹⁾ a publié, il y a longtemps, une réaction colorimétrique, susceptible de déceler des traces de brome contenues dans des chlorures. Le même procédé a été décrit presque en même temps par Guareschi ⁽²⁾. On décolore une solution de fuchsine par l'acide sulfureux ; si on ajoute un bromure et si, par l'action de quelques gouttes d'une solution de chlore, on libère du brome, la solution se colore en rouge-violet. La quantité de brome, qui peut ainsi être décelée est d'environ 10 γ . La réaction est donc moins sensible que celle de la fluorescéine. Son mécanisme n'a pu être expliqué jusqu'à présent.

c) *Autres procédés.*

On rappelle que les procédés exposés précédemment se ramènent tous à libérer le brome à l'état moléculaire et à le doser sous cette forme. On peut citer encore d'autres dosages de brome libre. On connaît un procédé d'analyse, à l'aide duquel le brome passe à l'état de bromate et est dosé

⁽¹⁾ *Compt. rend.*, 155 (1912), 712 ; *Bull. Soc. pharmaceut. de Bordeaux*, 55, 75 ; DENIGÈS et DAMIENS, *Bull. Soc. pharmacol.*, 28 (1921), 37.

⁽²⁾ *Atti R. Ac. Sc. Torino*, 47 (1912), 1155.

iodométriquement ⁽¹⁾. Il est à remarquer que les quantités de brome, qui ont été dosées ainsi, étaient de l'ordre du mg. D'après les expériences, faites pour le dosage beaucoup plus simple de petites quantités d'iode, on peut douter du succès de cette méthode, appliquée au dosage des quantités minimes de brome.

Il faut citer un procédé de dosage d'iodure, décrit dernièrement par F. Rappaport et H. Engelberg ⁽²⁾ appelé : procédé à multiplication. La solution d'iodure à examiner est légèrement acidulée et ensuite oxydée par addition d'une solution de brome dans l'acide acétique glacial. Après formation d'iodate on enlève l'excès du brome, en chauffant légèrement, dans le vide. On ajoute ensuite de l'iodure de potassium. Celui-ci, réagissant sur l'iodate, donne naissance à une quantité d'iode, six fois plus grande que la quantité initiale :



On entraîne l'iode formé par la vapeur d'eau et on le retient dans une solution alcaline de sulfite de sodium. Celle-ci est acidulée et oxydée de nouveau comme nous venons de le décrire.

A chaque répétition de cette opération on multiplie par six la quantité d'iode, de sorte, que par cinq opérations les auteurs ont réussi à multiplier la quantité initiale d'iode par $6^5 = 7776$. La quantité la plus petite d'iode ainsi dosé est de 1γ ; la précision obtenue est très grande. Le dosage final est fait par une solution centinormale de thiosulfate de soude (d'ordinaire dans des micro-analyses on se sert d'une solution $\frac{\text{N}}{1000}$ et même encore plus diluée). Les auteurs ont envisagé un dosage de brome, qui pourrait être effectué

⁽¹⁾ V. d. MEULEN, *Chem. Weekbl.*, 28 (1931), 82, 239; LEIPART et WATZLAWICK, *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, 89 (1934), 113.

⁽²⁾ *Mikrochemie* 16 (1934), 1.

avec une exactitude suffisante pour le problème qui nous intéresse; mais aucune publication relative à ce dernier point n'est encore parue.

III. — DOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE

a) *Exposé et discussion de la méthode:*

Ce dosage se base essentiellement sur la différence entre les potentiels *oxydo-réducteurs* du chlore et du brome. Un simple titrage potentiométrique du brome en présence du chlore à l'aide d'un oxydant quelconque ne donnera pas de résultats suffisants, si les halogènes sont dans la proportion aussi petite que $\frac{\text{Br}'}{\text{Cl}'} = \frac{1}{1000}$. En effet on sait que le dosage d'iode en présence de brome ne peut s'effectuer avec une exactitude suffisante que si le rapport $\frac{\text{J}'}{\text{Br}'}$ est environ $\frac{1}{50}$ ou au plus $\frac{1}{100}$ ⁽¹⁾.

Heyrovsky ⁽²⁾ a mis au point une méthode, dite « polarographique », servant à déceler et à doser un certain nombre de cations. On peut se demander, si la méthode polarographique peut servir pour le dosage des anions. Nous allons décrire le principe de cette méthode :

Soient deux électrodes identiques, par exemple deux électrodes de platine, qui plongent dans la solution d'une électrolyte quelconque, par exemple de sulfate de cuivre. On applique à ces électrodes une tension, qui peut croître progressivement. On se sert pour cela d'un curseur, qui glisse sur un fil tendu. Pour pouvoir constater le passage d'un cou-

⁽¹⁾ HAHN et WEILER, *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, **69** (1927), 417; GORBATSCHIEFF et KARSATKINA, *Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie*, **191** (1930), 104; HAHN, *Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie*, **195** (1931), 75.

⁽²⁾ HEYROVSKY, *Compt. rend.*, **179** (1924), 1044, 1267; *Bull. Soc. chim. de France*, **41** (1927), 1224.

rant entre les électrodes, il faut employer une tension d'une valeur supérieure à une certaine valeur minima. On connaît les causes de ce phénomène. Les électrodes, primitivement identiques, deviennent différentes (polarisées), parce qu'elles se recouvrent des produits de l'électrolyse. On trouve alors une force contre-électromotrice entre les deux électrodes; on ne constate pas le passage d'un courant tant que la valeur de la tension appliquée restera inférieure à la valeur de cette force contre-électromotrice, qu'on appelle « la tension de polarisation ».

On peut mieux préciser les effets, dus à ce phénomène, si on utilise d'une part une électrode de mercure à grande surface (pratiquement impolarisable) et d'autre part une « électrode de mercure à gouttes ». On rappelle que le mercure s'écoule goutte à goutte d'un tube capillaire de sorte, que sa surface est constamment renouvelée. Dans ce cas la force contre-électromotrice entre les deux électrodes n'est imposée que par l'effet de polarisation sur une seule électrode, laquelle est la goutte.

Par exemple, si on prend l'électrode à goutte comme cathode et si l'électrolyte est constitué par une solution d'un sel pur de zinc, l'intensité du courant reste nulle jusqu'à ce que la tension de dépôt du zinc soit dépassée; à ce moment elle monte brusquement. Mais si le zinc contient des traces de cuivre ou de cadmium, on observe une élévation du courant à une tension inférieure; ces métaux sont en effet plus électropositifs que le zinc. La tension, pour laquelle se produit l'élévation du courant, caractérise la nature de l'impureté. La mesure de l'intensité peut être interprétée comme un dosage de cette impureté.

Dans les montages d'Heyrovsky l'électrode à goutte était toujours la cathode, ainsi qu'on vient de le décrire. On peut essayer d'utiliser cette méthode en prenant la goutte pour anode et chercher à voir, si on peut ainsi doser du brome en présence de chlore. Le brome est plus électronégatif que le

chlore, c'est-à-dire que sous une tension progressivement croissante les ions Br' perdent leur charge avant les ions chlore. De ce fait on peut prévoir une diminution de la force contre-électromotrice dans une solution de chlorure qui contient du bromure.

Nous avons examiné 20 à 25 cm^3 d'une solution de KCl pur à 2 o/o et la même solution, à laquelle nous avons ajouté des quantités de brome, variant entre 10 γ et 660 γ de brome. Les deux solutions contenaient un peu d'acide sulfurique. Le potentiel entre l'électrode à goutte (anode) et l'électrode à grande surface (cathode) était réglé à l'aide d'une règle à curseur. Dans notre expérience 1 cm. de la règle correspondait à 1 millivolt. L'intensité du courant était mesuré à l'aide d'un galvanomètre d'une résistance de 1331 ohms. La sensibilité était telle, qu'une division de l'échelle correspondait à $5 \cdot 10^{-7}$ ampères. Le galvanomètre pouvait être shunté. Dans le cas de la solution de KCl pur nous avons tracé la courbe représentant l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée (courbe 1). Nous avons porté les points correspondant aux mesures, faites sur les deux cas extrêmes examinés. Les points (°) sont relatifs à la concentration en brome de 10 γ ; les petits croix (+) se rapportent à la concentration de 600 γ . On voit que les résultats expérimentaux, relatifs à ces deux concentrations très différentes, ne permettent pas de tracer des courbes très distinctes. Celles-ci seraient peu différentes de la courbe 2, que nous avons tracé entre les deux séries des points expérimentaux.

La comparaison des courbes 1 et 2 permet cependant de voir l'influence du brome. La courbe 2 est au-dessus de la courbe 1. Mais il est évident que ce procédé n'est pas assez sensible, ni assez fidèle, pour doser avec une précision suffisante les traces de brome en question.

En vue de chercher, si on peut avoir une précision plus grande, nous avons poussé l'étude expérimentale de la méthode d'Heyrovsky modifiée. Nous avons pu montrer,

que les phénomènes qui se passent, sont plus compliqués qu'on l'imagine au premier abord. En premier lieu nous avons trouvé que la distinction entre les solutions contenant du brome et celle de KCl pur ne se présente que si on a pris la précaution de les acidifier. En particulier cette distinction

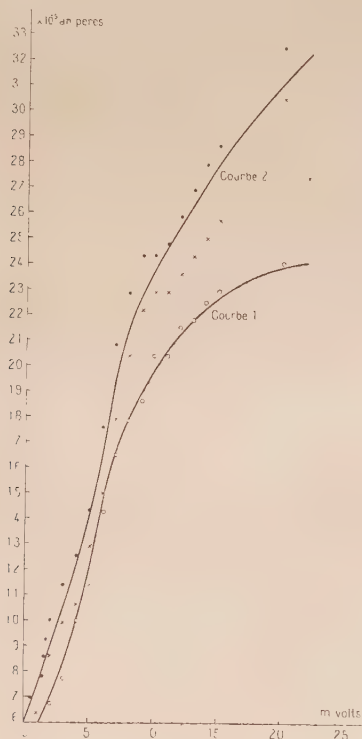


Fig. 2.

disparaît, s'il y a formation de brome libre, due à une acidité trop forte et à la présence d'un oxydant. On évite cet ennui par addition d'un réducteur (bisulfite de soude).

C'est alors qu'on a constaté, qu'il se forme sans intervention d'une force électromotrice appliquée une différence de

potentiel entre l'électrode à gouttes et l'électrode à grande surface. Ces deux électrodes, plongées dans l'électrolyte, constituent donc une pile. Ce fait s'explique comme suit :

A la surface de séparation d'une phase solide et d'une solution s'établit un équilibre d'adsorption. Des ions sont adsorbés sur la surface de la phase solide jusqu'à ce que leur densité soit telle, qu'il y ait équilibre entre cette surface et la solution. Si nous considérons l'électrode à gouttes tant qu'une goutte grossit avant de tomber, sa surface augmente. Pour conserver l'équilibre d'adsorption elle doit donc adsorber constamment de nouveaux ions ; la goutte tombe et celle qui suit, réagit de la même manière.

Par contre l'électrode, constituée par le mercure au fond du récipient cylindrique, garde la même surface. Chaque goutte, qui tombe de l'électrode à gouttes, augmente le nombre des ions sur cette surface. Pour conserver l'équilibre d'adsorption, des ions doivent passer dans la solution. Nous avons donc une adsorption continue d'ions à la surface de la goutte et un passage continu d'ions de l'électrode à grande surface dans la solution. Si les ions adsorbés sont des cations, l'électrode à grande surface recevra une charge positive par rapport à l'électrode à goutte ; s'il s'agit d'anions le signe sera inverse. On n'observera aucune différence de potentiel entre les deux électrodes dans le cas particulier où une quantité égale en ions positifs et négatifs est adsorbée à la surface de la goutte, c'est-à-dire si on a affaire à des molécules non chargées.

Mais au cours de nos expériences nous avons constaté une particularité très remarquable : *la différence de potentiel entre les deux électrodes, ou encore la force électromotrice de la pile, constituée par les deux électrodes et l'électrolyte, dépend notablement de la teneur en brome de cet électrolyte.*

Il est impossible d'expliquer ce résultat simplement. Aussi nous avons cherché à déterminer, en quel point exact

de la pile se produisait le phénomène. Pour cela nous avons comparé séparément le potentiel des deux électrodes avec celui d'une électrode de référence ; autrement dit nous avons mesuré la f. e. m. des piles suivantes :

1° Electrode à gouttes dans la solution à examiner opposée à une électrode de référence au calomel ;

2° Electrode à grande surface dans la solution à examiner opposée à l'électrode de référence ;

3° Enfin nous avons repris la différence de potentiel entre l'électrode à gouttes opposée à une électrode à grande surface dans la même solution à examiner.

Pensant que c'était sur l'électrode à gouttes, que l'on devait trouver les différences, nous avons commencé par l'étude de la combinaison 1°. Nous avons donc mesuré par rapport à l'électrode au calomel le potentiel de l'électrode à gouttes, plongée dans une solution $\frac{N}{4}$ de chlorure de potassium. On ajoute quelques gouttes d'une solution tampon, formée de phosphate de soude, d'acide orthophosphorique et d'hyposulfite de soude ⁽¹⁾. Nous nous sommes servi d'un électromètre de Lindemann ; la valeur de ε est négative. Nous avons trouvé que ε décroît si on ajoute à la solution de l'électrolyte des quantités croissantes de brome.

Soit Z la quantité, exprimée en mol. o/o de KBr. Le tableau I donne les valeurs mesurées pour ε . On donne également les valeurs $(\varepsilon_z - \varepsilon_0)$, qui permettent de se rendre compte des différences de potentiel observées par suite de l'addition de brome.

(1) La composition exacte de la solution tampon employée est :

1 vol. d'un mélange contenant $20 \frac{N}{1000} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ et $20 \frac{N}{100} \text{ H}_3\text{PO}_4$.

1 vol. d'une solution à 20 o/o d'hyposulfite de soude. On a vu plus haut qu'il était nécessaire, pour que le brome trahisse sa présence, que la solution soit acidifiée. Nous avons trouvé après plusieurs tâtonnements que la solution acide ci-dessus était la plus favorable.

TABLEAU I

Z	0	1	10	25	50	75	100
ε mvolts	— 395	— 410	— 425	— 445	— 460	— 470	— 490
$(\varepsilon_x - \varepsilon_0)$ mvolts	0	15	30	50	65	75	95

Au lieu de mesurer le potentiel on peut mesurer le débit à travers le galvanomètre seul de la pile, ayant pour pôles l'électrode à goutte et l'électrode au calomel. Cette grandeur est évidemment en relation avec la puissance maximum instantanée, que la pile peut fournir. Les résultats sont les suivants :

TABLEAU II

Z =	0	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1
i =	4,15	4,25	4,40	4,45	4,50	4,55 10^{-6} Amp.
ε =	— 5,55	— 5,70	— 5,90	— 5,95	— 6,00	— 6,05 10^{-3} Volts
Z =	0	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0
i =	4,1	4,45	4,90	5,45	6,00	6,4 10^{-6} Amp.
ε =	— 5,50	— 5,95	— 6,55	— 7,30	— 8,00	— 8,55 10^{-3} Volts
Z =	0	10	25	50	75	100
i =	4,3	9,90	12,1	14,5	16,25	17,5 10^{-6} Amp.
ε =	— 5,75	— 13,2	— 16,1	— 19,4	— 21,7	— 23,3 10^{-3} Volts

D'une manière analogue nous avons étudié l'électrode à grande surface par rapport à l'électrode au calomel et l'électrode à goutte. Nous ne donnerons pas le détail des résultats numériques relatifs à ces séries d'expériences, car par la suite, comme nous utiliserons beaucoup l'électrode à grande surface nous serons à même de donner de nombreux résultats relatifs à cette électrode.

La comparaison a conduit au résultat suivant :

L'influence du brome se fait sentir surtout sur la mesure, effectuée avec l'électrode à grande surface opposée à l'électrode de référence. On peut donc en déduire, que dans la pile, formée par les électrodes à gouttes et à grande surface, ce n'est pas l'électrode à gouttes qui est le plus responsable du phénomène décrit. C'est par suite de la sensibilité très différente des deux électrodes de la pile vis-à-vis de la teneur en brome, que l'on a pu déceler le phénomène. Dans cette pile l'électrode à gouttes peut être tolérée comme électrode de référence au lieu d'une électrode étalonnée et invariable.

C'est évidemment tout l'inverse du but, que nous nous proposons de résoudre avec cette électrode ; aussi nous l'avons rejetée. Par contre l'emploi de l'électrode à grande surface nous semble indiqué. Nous avons donc utilisé une large électrode de mercure dans la solution à examiner et nous lui avons opposé une électrode de référence au calomel.

b) *Précautions à prendre avec l'électrode au calomel.*

Nous nous sommes servi de cette combinaison pour étudier l'influence que peut avoir la présence de brome dans la solution, qui est au-dessus de l'électrode à grande surface, si cette solution contient du calomel. On peut se rendre compte, que le résultat de cet examen doit être d'une certaine importance. On sait en effet, que même le chlorure de potassium dit pur, contient toujours des quantités notables de bromure, dépassant souvent 10/o. Il est bien difficile de débarrasser complètement le chlorure du bromure, même

après plusieurs cristallisations. Si donc le brome conserve le même rôle perturbateur en présence du calomel, les variations de la teneur en brome dans le chlorure causeront des différences de potentiel considérables pour les électrodes de référence. On sait, que celles-ci sont très souvent utilisées pour des mesures de précision en chimie analytique.

Nous nous sommes servi de la méthode suivante :

Dans le fond de dix vases tubulaires d'un diamètre de 1 cm. 5 environ on a scellé un petit fil de platine. Chaque vase contenait 2 cm³ de mercure métallique et 15 cm³ d'une solution normale de chlorure de potassium, rigoureusement exempt de bromure. Dans cette solution on a mis 1 g. 5 de calomel. On avait donc dix électrodes au calomel identiques. Pendant toute cette série de mesures le vase n^o 1 fut pris comme l'électrode de référence. On a réuni celle-ci successivement avec chacune des neuf autres à l'aide d'un siphon rempli d'agar-agar ⁽¹⁾. Les deux électrodes, reliées entre elles, furent mises en communication avec un galvanomètre sensible (résistance : 2 890 ohms ; sensibilité : 0,0356 millivolts pour une division de l'échelle). On n'a pas constaté de différence de potentiel entre les électrodes, ni immédiatement après le montage de la pile, ni cinq jours après. On a vérifié, que les contacts étaient bons et qu'il n'y avait pas dans la chaîne formée de f. e. m. parasites. Pour cela on imposait aux deux électrodes, soit dans un sens, soit dans l'autre, une différence de potentiel de 0,2 millivolt à l'aide d'un potentiomètre. On vérifiait ainsi, que pour la f. e. m. très petite appliquée l'aiguille du galvanomètre se déplaçait sensiblement. Si on inversait le sens des connections, l'aiguille déviait également de la même valeur, mais en sens

(1) Le siphon était rempli d'un mélange d'agar-agar et d'une solution normale de KCl, rigoureusement purifié. Il fut gardé suspendu dans un exsiccateur. Dans le fond de celui-ci on avait mis de l'eau distillée avec quelques gouttes de thymol. De cette manière le siphon ne pouvait pas dessécher ; il était également à l'abri des moisissures et restait ainsi utilisable pendant des mois.

inverse. Ainsi on a prouvé l'identité des dix électrodes. Ensuite on a modifié l'électrolyte dans les vases numérotés de 2 à 9. Dans la deuxième colonne du tableau suivant sont mentionnées les quantités de solution bromée ajoutées aux vases 2 à 7. Cette solution était faite par mélange dans les proportions de 1 à 10 des solutions normales de KCl et de KBr. Dans les vases 8 et 9 on n'a pas ajouté de brome, mais seulement soit KCl pur, soit de l'eau pure, cette dernière simplement pour modifier la concentration en KCl.

N°.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. cm ³ de sol. brom.. . .	0,03	0,07	0,15	0,30	0,7	1,5	1,5 d'une sol. norm. de KCl	1,5 de l'eau pure	aucune addition
II. o/oo Br dans l'électrolyte .	0,2	0,5 (0,466)	1,0	2,0	5,0 (4,66)	10,0	0	0	0

Pour mesurer le potentiel entre les électrodes nos 2 à 10 et l'électrode de référence nous avons employé le procédé habituel de compensation. Pour introduire la tension compensatrice on s'est servi d'une boîte de résistance fonctionnant en potentiomètre. Un ohm correspondait à 1,77 mvolt. L'instrument de zéro était le galvanomètre, dont on a parlé plus haut. D'une manière générale les mesures pouvaient être reproduites avec une exactitude de $\pm 0,2$ mvolt. Les résultats relatifs aux mesures effectuées sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU III

Electrode	Mesuré immédiatement après avoir fait la pile ⁽¹⁾	1 jour après	2 jours après	5 mois après
2	mv. — 0,7	mv. — 0,7	mv. — 0,5	mv. — 0,7
3	— 0,9	— 0,9	— 0,9	— 1,95
4	— 3,0	— 1,6	— 1,8	— 1,24
5	— 3,7	— 2,6	— 2,7	— 0,9
6	— 6,2	— 6,2	— 5,3	— 1,6
7	— 12,8	— 7,6	— 6,2	— 2,8
8	0	0	0	— 0,7
9	+ 1,8	+ 2,0	+ 2,0	+ 2,0
10	0	0	0	+ 0,2
(1) L'électrode de référence est positive.				

A mesure que croît la concentration du brome dans la solution, la différence de potentiel augmente. Donc la source d'erreur, signalée plus haut, existe réellement et ne peut pas être négligée. D'autre part, nous trouvons que le potentiel des électrodes, contenant du brome, change avec le temps.

L'instabilité du potentiel des électrodes au calomel était connue depuis longtemps sans être expliquée. Nous croyons avoir trouvé maintenant la cause réelle de cette instabilité.

Dans une électrode au calomel il se produit un échange d'ions entre la phase solide et la solution. Si les deux phases contiennent du brome en quantités différentes de celles correspondant à l'équilibre, il s'ensuit que le potentiel d'une telle électrode doit varier au cours du temps jusqu'à l'établissement de l'équilibre.

Nous avons également étudié, comment se faisait sentir l'influence du brome, si la concentration en KCl augmente. Le résultat est que les variations du potentiel, dues à l'addition de brome, sont d'autant plus sensibles que la concentration de la solution est plus grande. Ceci correspond exactement au caractère bien connu des électrodes au calomel ordinaires : si la solution de KCl est décimormale on a pour différentes électrodes un potentiel plus constant dans le temps et d'une électrode à l'autre, que si la solution est plus concentrée⁽¹⁾.

Les résultats relatifs aux vases 8 et 9 sont en accord avec la théorie des piles. Dans le vase 8 on n'a rien changé à la concentration du liquide ; dans le vase 9 on a dilué la solution de l'électrode.

De cette étude, faite sur l'électrode au calomel, il résulte que, pour éviter l'instabilité des électrodes de référence, il faut préparer le calomel et la solution de chlorure de potassium avec des produits rigoureusement exempts de brome.

c) *Exposé de la méthode de dosage du brome.*

Nous nous proposons d'utiliser l'effet, décrit dans ce qui précède, pour le dosage du brome. Nous allons essayer d'établir avec quelle exactitude cet effet est reproductible. Si on trouve une exactitude suffisante, on peut alors étalonner un montage à l'aide de solutions ayant des teneurs en brome connues. L'analyse de solutions inconnues se ramè-

(¹) Voir : NIELS BJERRUM et AUGUSTA UNMACK, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd.* (1929), 9, 1 pag. 28.

nera à une simple comparaison. Nous nous sommes servi de deux méthodes d'examen :

I. — On dispose d'une série de petits vases tubulaires ; au fond de chacun d'eux on a scellé un fil de platine ; dans chaque tube on met $0,5\text{ cm}^3$ de la solution à examiner, quelques gouttes de mercure métallique et une goutte du mélange tampon, mentionné plus haut (p. 27). Puis on ajoute une goutte d'une solution N/100 de perchlorate mercurieux⁽¹⁾. Cette quantité suffit, pour produire une précipitation de calomel juste visible. Au lieu d'employer ces solutions on peut ajouter, après broyage, une petite quantité de calomel solide avec un mélange à parties égales de phosphates mono- et dipotassiques et une trace de mercure métallique. Aucune différence essentielle dans les résultats n'a pu être constatée si on emploie l'une ou l'autre des deux façons de mettre le calomel dans la solution. On constitue une pile dont l'une des électrodes est un vase d'essai⁽²⁾ et l'autre l'électrode de référence (faite avec du KCl et du calomel rigoureusement purifiés).

On a mesuré le potentiel de la pile par la méthode de compensation déjà décrite. Nous nous sommes servi, soit du même montage, soit d'un montage fait avec un potentiomètre différent. Ce dernier était constitué par une résistance à plots. La boîte, qui contenait la résistance variable, portait un voltmètre donnant directement le potentiel utilisé. L'appareil de zéro était le galvanomètre à miroir, utilisé précédemment.

II. — On électrolyse une solution concentrée de sublimé entre une surface de mercure (anode) et un fil de platine (cathode). Le fil de platine se recouvre d'une couche gris mat,

(1) Le perchlorate mercurieux est facilement soluble dans l'eau et normalement ionisé ; la solution diluée ne forme pas de sels basiques insolubles, contrairement à ce qui se passe avec le nitrate mercurieux.

(2) Dans les tableaux donnés à la fin de notre description nous avons désigné cette électrode d'essai par l'expression « grande électrode ».

formée d'un mélange de calomel et de mercure métallique. Ainsi préparé il nous sert d'électrode dans la solution à examiner. La couche calomel-mercure tient mieux sur le fil de platine, si celui-ci a été doré préalablement. La solution est, comme précédemment, mise en relation avec une électrode de référence par un siphon.

On a essayé deux modes opératoires :

1° l'électrode de platine, recouverte comme il a été dit, plonge, ainsi que le siphon, dans l'électrolyte ;

2° l'électrode de platine est recourbée à son extrémité en forme de boucle, dont le plan est maintenu horizontal. On dépose dans cette boucle une goutte de l'électrolyte à examiner et le siphon, placé au-dessus de la goutte en contact avec elle, assure la communication avec l'électrode de référence. Après chaque mesure on nettoie l'électrode avec quelques gouttes d'eau ou mieux d'une solution de KCl pur ; on essore avec du papier Joseph et on peut effectuer une nouvelle mesure. L'électrode peut ainsi servir plusieurs fois (environ pour une vingtaine d'exams) (1).

1) *Etude des petites concentrations.*

A l'aide des deux méthodes décrites nous avons examiné l'influence de 0 à 2 mol. o/o de KBr dans une solution de KCl. Nous disposions dans une burette de pesée (n° 1) d'une solution normale de KCl pur. Dans une burette identique (n° 2) nous avons préparé un mélange, contenant 98 o/o d'une solution normale de KCl et 2 o/o d'une solution normale de KBr. A partir des liquides, contenus dans les deux burettes, nous avons fait les mélanges, contenant des quantités de brome très petites et parfaitement connues. De la burette n° 1 nous versions directement dans les tubes d'essai des quantités de KCl pur, décroissante de dix à une goutte.

(1) Dans les tableaux cette électrode est désignée comme « électrode à fil », pour la distinguer de celle qu'on a appelée la « grande électrode », employée dans la méthode précédemment décrite.

De la burette n° 2 nous avons ajouté des quantités du mélange KCl, KBr, croissantes d'une à dix gouttes.

Nous avons réuni dans deux tableaux les résultats numériques, relatifs à la première méthode employée, c'est-à-dire à celle qui utilise la « grande électrode ».

TABLEAU IV

98 o/o KCl 2 o/o KBr mg.	100 o/o KCl mg.	Somme mg.	o/o KBr dans le mél. p_r	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$q = \frac{E_p - E_o}{E_2 - E_o}$	p calculé d'après $p_c = 1,8 q$ + 0,2 q^8
0	≈ 250	≈ 250	0	- 1,73	0,00	0,00	0
15,6	235,9	251,5	0,125	- 4,05	- 2,32	0,07	0,126
30,2	202,6	232,8	0,26	- 5,33	- 3,60	0,11	0,20
46,6	155,2	201,8	0,46	- 9,40	- 7,7	0,24	0,43
64,4	180,4	244,8	0,53	- 10,15	- 8,4	0,27	0,49
72,9	132,3	205,2	0,71	- 15,6	- 13,9	0,43	0,77
85,2	86,6	171,8	0,99	- 17,9	- 16,2	0,51	0,92
101,2	72,5	173,7	1,16	- 22,0	- 20,3	0,63	1,14
119,5	42,8	162,3	1,47	- 25,8	- 24,0	0,75	1,50
134,4	26,2	160,6	1,67	- 28,7	- 27,0	0,85	1,99
≈ 250	0	≈ 250	2,00	- 33,7	- 32,0	1	2,00

TABLEAU V

p_r	0,07	0,14	0,19	0,31	0,47	0,56	0,85	0,96	1,25	1,76
p_c	0,04	0,12	0,17	0,28	0,46	0,56	0,87	1,00	1,25	1,75
p_r	0,18	0,37	0,55	0,84	1,06	1,21	1,42	1,64	1,82	
p_c	0,234	0,432	0,575	0,992	1,17	1,39	1,47	1,72	1,81	

L'électrode de référence est toujours positive. $E_p - E_N$ est la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode d'essai dans une solution de chlorure de potassium, contenant p o/o de KBr. $E_p - E_o$ est la différence entre le potentiel E_p de l'électrode d'essai dans une solution conte-

nant p o/o de brome et du potentiel E_o de cette électrode dans une solution de KCl pur. On peut exprimer la différence de potentiel $E_p - E_o$ en prenant comme unité $E_2 - E_o$. On a alors le quotient $q = \frac{E_p - E_o}{E_2 - E_o}$. Nous avons représenté à

l'aide d'un système de coordonnées les valeurs de q en fonction de la teneur en brome p de la solution. La courbe, que l'on trace ainsi, est à peu près une droite. Pour les valeurs de p , supérieures à 1,5 o/o on a une légère incurvation de la courbe. Par suite il est possible de représenter cette courbe par une relation linéaire, corrigée d'un terme de degré supérieur.

$$p = 1,8q + 0,2q^8 \quad (1)$$

Dans la dernière colonne du tableau 4 nous donnons les valeurs de p , calculées d'après cette formule. Les valeurs calculées sont désignées dans tous les tableaux par p_c . Les concentrations en brome réelles des solutions sont nommées p_r . Dans le tableau 5 nous avons groupé une série de nombres permettant une comparaison des valeurs réelles et calculées de p . On se rend compte aisément que la formule est valable. Inversement la relation (1) permet de calculer p connaissant, par les mesures électriques, les valeurs de q .

Les solutions mesurées dans ces expériences contenaient de 5 à 10 mg. de chlore et de 800 à 20 γ de brome, d'après cela il faut se rendre compte, qu'une erreur absolue sur le dosage du brome de 8 à 10 γ correspond déjà pour les teneurs les plus petites à une erreur relative de 30 à 50 o/o. Les tableaux démontrent, que les mesures faites sur les mélanges les plus pauvres en brome ne dépassent pas beaucoup cette précision. Par contre la teneur en brome dans des mélanges plus concentrés peut être retrouvée avec une précision de quelques o/o de sa valeur réelle. 10 o/o est le maximum de l'erreur.

Nous avons fait des essais analogues avec l'électrode à fil. Mais pour les solutions d'une concentration en brome infé-

rieure à 1 o/o les résultats ne sont pas satisfaisants. Si on fait plusieurs mesures du potentiel d'une même solution les valeurs trouvées oscillent notablement ; pour des concentrations données on ne peut pas reproduire les mesures. Pour ces faibles concentrations seule la méthode employant la grande électrode est à retenir. Pour les teneurs en brome, comprises entre 1 o/o et 2 o/o, les résultats sont meilleurs ; mais cependant leur valeur est loin d'être aussi bonne que celle des mesures effectuées avec la grande électrode. Aussi nous ne donnerons pas le détail de ces résultats.

2) *Etude des grandes concentrations.*

Nous avons poursuivi notre étude de l'influence du brome sur le potentiel de nos électrodes d'essai en considérant les teneurs plus grandes que celles, qui jusqu'ici ont retenu notre attention. Les solutions contenaient de 0 à 100 o/o de KBr. Elles ont été préparées comme suit : à l'aide de deux pipettes de 10 cm³ on a mélangé des volumes égaux de deux solutions normales de KCl pur et de KBr pur. On avait ainsi une solution à 50 o/o de KBr. Prenant 5 cm³ de ce mélange d'une part et 5 cm³ de KCl pur d'autre part on a fait une solution de 25 o/o de KBr. Une solution à 75 o/o KBr est faite à partir de 5 cm³ de KBr pur et de 5 cm³ du premier mélange. En diluant successivement la solution contenant 25 o/o KBr on a préparé des solutions d'une teneur en KBr de 12,5 ; 6,25 ; 3,12 ; 1,56 et 0,78 o/o. Une autre série de solutions a été faite simplement en mesurant les quantités de KBr et de KCl à l'aide de pipettes graduées. On a ainsi fait des solutions à 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 50 et 100 o/o de KBr. Les tableaux 6 et 7 donnent les résultats des mesures effectuées avec « la grande électrode ».

Les valeurs du quotient Q sont trouvées de la même façon que celles de q des tableaux 4 et 5. Si on représente les valeurs de Q en fonction de p , on trouve une courbe, qui tourne sa concavité vers l'axe des p . A l'origine la courbe

arrive normalement à cet axe des p (l'axe des Q est la tangente). Cette disposition est très peu favorable pour l'évaluation des valeurs de p correspondant à une valeur mesurée de Q ; pour les petites valeurs de p la courbe est même totalement inutilisable. Aussi il nous a semblé raisonnable de représenter Q en fonction de $\log p$. Nous trouvons alors une courbe légèrement concave vers l'axe des Q . Pour les concentrations en KBr de 2 à 100 o/o cette courbe est représentée avec une grande approximation par l'équation suivante :

$$\log p = 2,26 Q - 1,51 (Q - 0,584)^2 \quad (I_2)$$

Les dernières colonnes du tableau 6 et le tableau 7 donnent les valeurs de p calculées avec cette équation.

TABLEAU VI

o/o Br p_r	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$Q = \frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$	Log. p calculé d'après (I ₂)	p_c
0	+ 5,0	0,00	0,00	0	0
0,78	— 9,0	— 14,0	0,09	9,835	0,684
1,56	— 21,0	— 26,0	0,17	0,126	1,33
3,12	— 36,0	— 41,0	0,27	0,453	2,84
6,25	— 53,0	— 58,0	0,38	0,797	6,27
12,5	— 70,0	— 75,0	0,49	1,098	12,53
25,0	— 89,0	— 94,0	0,61	1,371	23,50
50,0	— 116,0	— 121,0	0,78	1,717	52,10
75,0	— 137,0	— 142,0	0,93	1,914	82,00
100,0	— 147,0	— 152,0	1	2	100,0

TABLEAU VII

p_r	0,78	1,56	3,12	6,25	12,5	25,0	50,0	75,0
p_c	0,684	1,33	2,84	6,27	12,53	23,5	52,10	82,0
	0,684	1,45	2,84	6,27	12,53	22,75	50,15	81,1
	0,684	1,33	2,84	5,83	12,00	22,75	50,15	81,1

Si sur les solutions d'une forte concentration en brome on effectue les mesures à l'aide de l'électrode à fil, celles-ci sont comparables en précision avec celles, effectuées par la méthode précédente, appelée de la « grande électrode ». La représentation graphique des résultats donne une courbe, qui est à peu près une droite; l'équation qui la représente est plus simple :

$$\log p = 2,175 (Q - 0,08) \quad (I_3)$$

Le tableau 8 groupe les résultats de cinq séries de mesures.

TABLEAU VIII

o/o Br p_r . . .	1	2	5	10	20	50
p_c calculé d'après	0,74 (1,04)	1,92	4,52	8,71	18,40	46,0
(I_3)	1,49 (1,39)	1,92	5,01	10,00	20,90	47,7
	1,40 (1,18)	2,20	5,20	10,00	20,20	49,6
	1,35 (1,15)	2,02	4,52	9,55	17,40	41,0
	1,30 (1,02)	2,1	4,80	9,12	19,50	50,1

Nous constatons, que, pour les solutions contenant 1 o/o de Br les valeurs de p , calculées d'après les mesures, s'écartent notablement des valeurs réelles p_r . Ce grand écart est dû au fait, que nous avons employé pour le calcul de $\log p$ la formule d'interpolation valable pour les concentrations en KBr comprises entre 2 o/o et 100 o/o. Pour les faibles concentrations (p inférieur à 2 o/o), on peut aisément passer de la valeur Q_p de la formule (I_3) à la valeur q_p , qui entre dans la formule (I_1). En effet :

$$q_p = \frac{Q_p}{Q_2}.$$

Si on travaille avec l'électrode à fil, on peut donc pour ces faibles concentrations utiliser la formule (I_1) plutôt que (I_3). Il suffit de convertir Q_p en q_p .

Si on fait cette conversion pour la valeur de $p = 1$ o/o, on trouve les valeurs calculées, mises entre parenthèses dans

le tableau 8. Ces valeurs, on le voit, se rapprochent beaucoup plus de la valeur réelle que les nombres donnés par la formule (I_3).

d) *Influence de la concentration totale en halogénures sur la sensibilité de la méthode.*

Nous avons ensuite cherché, quelle pourrait être l'influence de la teneur en brome sur le potentiel des solutions, dont les concentrations en halogénure total sont différentes. Le dosage de la quantité totale d'halogénure contenue dans une solution peut être effectué avec une très grande précision par titration avec le nitrate d'argent. Nous avons préparé avec KCl pur deux solutions de concentrations différentes. Avec KBr pur nous avons fait deux solutions ayant les mêmes concentrations. Ces concentrations ont été déterminées égales à $\frac{N}{0,64}$ et $\frac{N}{0,9}$. On a ainsi deux couples de solutions de même concentration moléculaire, l'une avec KCl pur, l'autre avec KBr pur. En mélangeant en proportions variables deux solutions différentes de même concentration, nous avons ainsi préparé des mélanges, gardant la même concentration moléculaire mais différant entre eux par la proportion de brome et de chlore. Les proportions réalisées ont été de 12,5 ; 25 ; 50 ; 75 et 100 o/o de KBr. A l'aide de la « grande électrode » nous avons comparé les potentiels des solutions appartenant à chacune des deux séries. On sait, que la valeur du potentiel d'une électrode au calomel dépend de la concentration en KCl. La comparaison directe des résultats relatifs à deux solutions, de même teneur en brome, mais de concentration différente, ne serait pas très significative. Aussi nous avons comparé les rapports $\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$, définis précédemment. Le tableau 9 montre alors que ces rapports ne varient pas notablement si la concentration en halogénure total est différente.

TABLEAU IX

a) Solutions N°0,64 de KCl et KBr				b) Solutions N°0,9 de KCl et KBr			
o/o Br	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$	
0	+ 14,25	0,00	0,00	+ 4,0	0,00	0,00	
12,5	- 63,75	- 78,00	0,50	- 72,00	- 76,00	0,48	
25,0	- 82,5	- 96,7	0,60	- 94,0	- 98,00	0,62	
50,0	- 108,5	- 122,7	0,79	- 125,5	- 129,5	0,82	
75,0	- 126,5	- 140,7	0,9	- 140,0	- 144,0	0,91	
100,0	- 139,75	- 155,0	1	- 154,0	- 158,0	1	

e) *Influence de l'addition d'un sel neutre.*

Enfin nous avons étudié l'influence de l'addition d'un sel neutre dans la solution à examiner. Pour cela nous avons dilué les solutions 3,5 N de KCl pur et de KBr pur, d'une part avec une solution contenant 10 o/o de KNO_3 , d'autre part avec de l'eau pure. Par titration nous avons trouvé que la concentration en halogénure total dans les deux paires de solutions était de 0,64 N. Ainsi qu'il a été décrit dans l'essai précédent, deux séries de mélanges, contenant 12,5 à 100 o/o de KBr, ont été préparés à partir des deux paires de solutions. Nous avons trouvé par comparaison des deux séries, que l'addition du KNO_3 n'a eu aucun effet sur les rapports $\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$. Elle n'a même pas altéré les valeurs absolues des potentiels. Dans le tableau 10 sont consignés les résultats.

TABLEAU X

a) Solution N/o,64 de KCl et KBr diluées par l'eau pure				b) Solution N/o,64 de KCl et KBr diluée par KNO ₃ 10 o/o			
o/o Br	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$	$E_p - E_N$ mv.	$E_p - E_o$ mv.	$\frac{E_p - E_o}{E_{100} - E_o}$	
0	+ 14,0	0,00	0,00	+ 14,5	0,00	0,00	
12,5	— 64,5	— 78,5	0,51	— 65,5	— 80,0	0,51	
25,0	— 83,5	— 97,5	0,63	— 86,0	— 100,5	0,64	
50,0	— 109,0	— 123,0	0,80	— 108,0	— 122,5	0,78	
75,0	— 127,0	— 141,0	0,91	— 126,0	— 140,5	0,93	
100,0	— 140,5	— 154,5	1	— 141,5	— 156,0	1	

f) *Marche à suivre pour l'emploi de la méthode.*

Etant donnée l'analyse que nous venons de faire, on peut préciser la marche à suivre dans l'examen d'une solution inconnue, dont on veut déterminer la teneur en brome :

On prépare des solutions normales de KCl pur (solution A), de KBr pur (solution C) et de KCl contenant 2 o/o de KBr (solution B, cette dernière préparée ainsi qu'il a été mentionné plus haut). La solution à examiner, qui ne doit pas être trop diluée, est titrée avec le nitrate d'argent (pour doser la concentration totale en halogénures); on s'arrange alors pour que la concentration en halogénure total devienne normale (solution X). On mesure le potentiel des électrodes, faites avec les solutions A et X par rapport à une électrode de référence. Ensuite, d'après les valeurs trouvées, on compare la solution X, soit à la solution B, soit à la solution C. Au voisinage d'une concentration en brome de 2 o/o on utilise les deux solutions B et C. D'après les valeurs mesurées de $E_p - E_N$ on trouve les valeurs de $E_p - E_o$ et on fait le

rapport $\frac{E_p - E_o}{E_{(100)}^{(2)} - E_{(100)}}$, comme nous l'avons décrit plus haut.

En se servant des formules d'interpolation qui précèdent, on déduit la teneur en brome dans la solution à examiner.

L'erreur relative qu'on peut faire est au maximum de 10 o/o, si on a affaire à des solutions d'une concentration en brome supérieure à 0,2 o/o. Pour les concentrations très petites l'erreur peut atteindre 40 o/o; comme nous l'avons indiqué plus haut. Cependant, si sur une même solution, que l'on veut analyser, on répète plusieurs fois les opérations, on constate que les résultats se groupent toujours entre des limites dont l'écart est notablement plus petit que celui qui correspond à l'erreur maximum que l'on pourrait faire. En multipliant les mesures sur une solution inconnue on peut donc, en prenant la moyenne des résultats obtenus, avoir un résultat sensiblement meilleur que celui auquel on devait s'attendre.

En terminant, nous pouvons faire la remarque suivante : ayant établi que l'addition d'un sel neutre n'a aucune influence sur le potentiel (voir paragraphe (e)), on peut penser que la méthode décrite peut être utilisée pour tous les mélanges de bromure et de chlorure de métaux quelconques. Il suffirait de précipiter les ions du métal par un faible excès d'un hydroxyde ou d'un carbonate alcalin ; on neutraliserait avec l'acide nitrique une fraction mesurée de la solution filtrée et effectuerait la mesure potentiométrique sur les mélanges d'halogénures alcalins après avoir ajouté quelques gouttes de la solution tampon.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but de notre travail a été de discuter les différentes méthodes permettant le dosage de traces de brome en présence de chlore ; nous avons de plus cherché à réaliser un procédé qui, tout en gardant une précision satisfaisante, permettait d'effectuer le dosage en toute objectivité.

I. — La première partie de notre exposé est occupée par l'examen des méthodes connues jusqu'à présent. Nous avons discuté dans quelle mesure elles pourraient être appliquées à notre problème.

a) Nous avons montré que les dosages par précipitation (dosage par pesée, dosage volumétrique, dosage indirect) ne peuvent en aucun cas être satisfaisants.

b) Dans la discussion des méthodes, qui utilisent une libération du brome à l'état moléculaire, nous nous sommes arrêtés plus spécialement sur deux d'entre elles. Dans l'une, la plus connue, l'oxydation du brome est suivie d'une distillation ; l'autre est la méthode colorimétrique de Hahn. Nous avons établi les conditions dans lesquelles la première pouvait être applicable. Nous avons montré que, dans ces conditions, on ne pouvait espérer une précision suffisante.

La méthode colorimétrique est de beaucoup la plus sensible. On peut avec elle déceler jusqu'à 0,1 γ de brome. Dans les cas les plus favorables la précision est telle que l'erreur ne dépasse pas de 5 à 10 0/0 ; cette méthode a le grand avantage de pouvoir être effectuée très facilement ; elle est très indiquée pour les besoins du biologiste.

II. — Dans la seconde partie nous avons décrit un nouveau procédé d'analyse potentiométrique, qui permet de doser en quelques minutes la teneur en bromure dans les solutions de chlorure. Le dosage peut être effectué avec une exactitude qui, s'il s'agit de concentrations en bromure très élevées, est un peu inférieure à celle d'une analyse indirecte, mais qui surpasse considérablement l'exactitude de cette dernière quand les concentrations en bromure sont inférieures à 2 o/o.

En comparant le procédé potentiométrique à la méthode colorimétrique on a trouvé que, pour les concentrations en brome supérieures à 0,2 o/o, les deux méthodes sont équivalentes ; pour les concentrations en brome inférieures à 0,2 o/o la méthode colorimétrique aurait une précision supérieure à condition qu'elle soit effectuée à la lumière du jour et par un examinateur possédant une sensibilité suffisante de l'œil aux différences de couleurs. Le dosage potentiométrique a l'avantage d'être indépendant de ces conditions et de fournir des résultats mesurés très objectivement.

III. — Un intérêt supplémentaire de ce travail est, qu'au cours des discussions on a trouvé que l'instabilité de l'électrode au calomel dans le temps et d'une électrode à l'autre est dû à la teneur en traces de brome dans la solution de chlorure de potassium. On a prouvé que l'influence du brome est notable et ne peut être négligée. Par conséquent on a souligné la nécessité absolue de préparer l'électrode au calomel avec des produits rigoureusement exempts de brome.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'emploi du potentiel oxydo-réducteur
dans la biologie.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Mai 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

